

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-004175

(43)Date of publication of application : 13.01.1977

(51)Int.CI.

H01L 21/31
H01L 33/00
H01L 47/00

(21)Application number : 50-080014

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 30.06.1975

(72)Inventor : MITSUYOSHI TADAHIKO
KURIHARA YASUTOSHI
KOSUGI TETSUO

(54) GROUPS III-V COMPOUNDS SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the performance of the groups III-V compounds semiconductor device including Ga, by using a glass film including Ga as a passivation film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

公開特許公報



(4,000円) 特許願 (特許法第38条ただし書の)
規定による特許出願
昭50年6月30日

特許庁長官 殿

発明の名称 Ⅲ-V族化合物半導体装置

特許請求の範囲に記載された発明の数(3)

発明者

住所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
氏名 株式会社 日立製作所、日立研究所内
三吉忠彦 (ほか2名)

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名前 株式会社 日立製作所
代表者 吉山博吉

代理人

住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社 日立製作所
電話東京 270-2111 (大代表)

氏名(6189)代理上高橋明夫

50 080014

⑪特開昭 52-4175

⑫公開日 昭52.(1977)1.13

⑬特願昭 50-80014

⑭出願日 昭50.(1975)6.30

審査請求 未請求 (全6頁)

府内整理番号

7216 57

7377 57

7357 57

⑮日本分類

995C23

995D4

995G0

⑯Int.CI?

H01L 21/31

H01L 33/00

H01L 47/00

明細書

発明の名称 Ⅲ-V族化合物半導体装置

特許請求の範囲

1. Ⅲ族元素としてガリウムを含むⅢ-V族化合物からなる半導体基体と、半導体基体に接触した一対の主電極と、半導体基体表面を被覆するガラス層とを具備するものにおいて、上記ガラス層がガリウムを含むガラスで形成されていることを特徴とするⅢ-V族化合物半導体装置。
2. 上記ガラス層が硼珪酸銳系ガラス、硅酸鉛系ガラス、硼珪酸亜鉛系ガラス及び硼珪酸ビスマス系ガラスから選ばれたガラスで形成され、0.1 原子%以上のガリウムが含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のⅢ-V族化合物半導体装置。
3. 上記半導体基体と上記ガラス層との間に上記半導体を構成する少くとも1元素の酸化物層を介在したことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のⅢ-V族化合物半導体装置。

発明の詳細を説明

本発明はガラスにてバッシベーションを施したⅢ-V族化合物半導体装置に関する。

Ⅲ-V族化合物半導体については、その特異なバンド構造や高移動度であることをどの性質を生かした様々なデバイスについて研究が進められており、特にⅢ族元素としてガリウムを含むGaAs, GaP, GaAs_{1-x}P_x, Ga_{1-x}Al_xAs をなどについては発光ダイオードやレーザーなどの発光素子として、あるいは、ガン素子などのようなマイクロ波発振素子として広く使用されている。しかしながら、これらⅢ-V族化合物半導体装置には、①外部からの表面の汚染、②水分による表面の変質、③通電時の発熱や熱処理による表面の変化、④表面に印加される高電界の作用、などの原因で半導体基体表面が変質し、この結果リーク電流が増加したり発光効率が下つたりして、装置の特性が劣化するという欠点があつた。従来これに対する対策として基体表面を被覆してバッシベーションすることが考えられ、その材料としてa)エポキシ樹脂やシリコンゴムなどのようを樹脂、b)

SiO_4 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 をどのような酸化物、
C) Si_3N_4 をどのような窒化物、d) SiO_2 ,
 B_2O_3 あるいは P_2O_5 などを主成分とするガラス等について検討が進められている。しかしながら、パッシベーション材料として樹脂を用いた場合には、樹脂が水分を含んでいたり水分を通したりするために耐湿性が悪いこと、一般に耐熱性が悪いこと、Ⅲ-V族半導体基体との密着性が悪いことなどの問題点があつた。また、酸化物や窒化物を用いた場合には、Ⅲ-V族化合物半導体と熱膨張係数が異なるために半導体表面に熱歪を生じたり割れたりしやすいこと、同じ理由から酸化物や窒化物を厚く付けることができず、耐湿性などに問題がある、などの欠点があつた。さらに、パッシベーション材料として SiO_2 やガラスを用いた場合には熱処理時や通電時にⅢ-V族化合物半導体中のⅢ族元素、特にカリウム、が SiO_2 やガラス中に浸入して半導体表面が荒れ逆漏れ電流が増加するという問題があつた。このように、従来用いられている材料にはそれぞれ問題があり、Ⅲ族元

素としてガリウムの含まれたⅢ-V族化合物半導体装置のパッシベーション材料として適当なものはなかつた。

本発明の目的は、上記した従来のパッシベーション材料の欠点をなくし、特性の安定なⅢ-V族化合物半導体装置を提供するにある。

そして本発明の特徴とするとところは、Ⅲ-V族化合物半導体（その混晶を含むから成る半導体装置のパッシベーション材料として、ガリウムを含むガラス組成物を用いることを特徴としている。

本発明者達がパッシベーション用ガラス組成物の構成成分について種々検討した結果、パッシベーション用ガラスとして熱膨張係数がⅢ-V族化合物に近いこと、作業温度（焼成温度）が低いこと、発光素子のパッシベーションの場合には光出力を大きくするために屈折率が大きいこと、透明であること、等の条件を満す必要があることから硼酸鉛系ガラス、硼硅酸鉛系ガラス、硅酸鉛系ガラス、硼硅酸亜鉛系ガラス、硼硅酸ビスマス系ガラスが使用され、その中にガリウムが含まれてい

ればⅢ-V族半導体からのガリウムの侵入が著しく防止でき、パッシベーションされた半導体装置が安定になることがわかつた。また、ガラスの成分組成を変化させることによりガラスの熱膨張係数をⅢ-V族半導体の熱膨張係数と一致させることができるので、本発明により半導体基体表面の熱歪が少く、かつ、熱処理時をどの基体表面の変化の少いガラスパッシベーションが可能となつた。

ガラス中のガリウム量は少くともガリウムの侵入防止にある程度の効果はあるが、電極付けやボンディングなどの際に普通Ⅲ-V族化合物半導体素子にほどこされる熱処理条件（250～500℃）で素子が安定であるためには、ガリウム量として0.1原子%以上含まれていることが望ましい。また、このパッシベーション用ガラスを付けた後にZn拡散などの処理をおこなう場合には熱処理温度が普通600～750℃と高くなるためガラス中のガリウム量として0.3原子%以上であることが望ましい。一方、ガラス中のガリウム量が多くなりすぎると、ガラスの作業温度が高く

なり過たりガラス化しにくくなつたりして、ガラス被覆工程が困難になる。このためガリウム添加量としてはガラス化しやすい組成範囲内にとどめるべきであり、また、ガラスの作業温度も900℃以下であることが望まれる。また、発光装置のパッシベーションの際にはガラスが透明であることが望ましく、このためにはガラス中のガリウム量をガラスが失透化する量以下にする必要である。

また、Ⅲ-V族化合物半導体基体表面に Ga_2O_3 や Al_2O_3 などのように該Ⅲ-V族半導体を構成するⅢ族元素の酸化物薄い膜を付け、この上から前述のガラス組成物を用いて被覆すれば、Ⅲ-V族化合物半導体表面とガラスとの密着性が良くなつてパッシベーションにきわめて有効である。また、この際には上からガラスで被覆してあるためⅢ族元素の酸化物の膜は熱歪が問題とならない程度に薄くすることができる。

以下、本発明を実施例に従つて説明する。

[実施例1]

液相成長により得られた大きさ 0・4 mm 角の Si ドープ GaAs 赤外発光ダイオード用の基体 1 の p 側正面に一方の主電極 2 として、Au-Zn 合金および Au-Ge 合金を、n 側正面に他方の主電極 3 として Au-Ge-Ni 合金および Au を蒸着した。次に、p 側正面を金属ステム 4 上に熱圧着し、他方の主電極 3 に Au 線 5 を圧着した。この発光ダイオード上に砒素 囲気中でガラス融解物（試料 A: B₂O₃ 2~30%, SiO₂ 5~40%, Ga₂O₃ 2~10% (Ga の原子 %: 0.5~6%), pbO 40~80%, 試料 B: B₂O₃ 2~30%, SiO₂ 5~40%, pbO 40~80%）または GE 製シリコンゴム EJC-245（試料 C）を滴下して発光ダイオードを被覆し、固化してガラス層 1,6 とした。得られた試料の構造を第 1 図に、順方向および逆方向の V-I 特性をそれぞれ第 2 図および第 3 図に示す。なお、第 2 図および第 3 図において試料 A の特性は実線で、試料 B の特性は一点鎖線で試料 C の特性は破線で示されている。第 2 図および第 3 図より明らかのように、試料 B においては順方

向、逆方向共にもれ電流が多く、ガラス融解物を滴下した際に発光ダイオード表面の温暖が上昇して（約 500~800°C）表面が劣化したこと示している。一方、試料 A ではガラス中にガリウムが含まれているために GaAs からガラスへのガリウムの侵入が防止され、その結果基体表面が劣化しなかつたものと考えられる。また、試料 C では熱処理温度が 150°C であるため、表面の劣化は認められなかつた。

第 4 図は試料 A, B, C に順電流 400 mA を連続通電した際の発光出力の変化を示している。図に見られるように試料 C（破線）では発光出力の変化は大きく、耐湿性や耐通気性に劣るシリコンゴムではバッシベーション効果が不充分なことを示している。また、試料 B（一点鎖線）においても発光出力は徐々に低下しており、通電の際の発熱などの影響で劣化が進行していることを示している。一方、試料 A（実線）では発光出力の劣化はほとんど認められず、本発明のガリウムを含んだガラスによるバッシベーションの効果が明ら

かである。

また、試料 A, B, C を 80°C、相対湿度 95% の条件で 1000 時間放置した所、試料 C においては逆方向のもれ電流が増加した。また、上記条件で放置後、試料 C に順電流を 400 mA 連続通電した所、発光出力の低下は第 4 図の破線よりも著しかつた。一方、試料 A, B については順方向逆方向共に耐湿試験前後で V-I 特性は不变であつた。

[実施例 2]

T_e ドープ n 型 GaAs 板上に T_e ドープ n 型 GaAs_{0.95}P_{0.05} 層を気相成長し、GaAs_{0.95}P_{0.05} 層に Zn 扩散して p-n 接合を形成し半導体基体 7 と、次に基体 7 をメサエッティングし、CVD 法により基体表面に膜厚 4 μ のバッシベーション膜 8 を形成した。フォトエッティングの技術によりバッシベーション膜に穴あけした後、p 側に Au をマスク蒸着して一方の主電極 9 とし、n 側全面に Au-Ge-Ni 合金を蒸着して他方の主電極 10 とし、500°C で 30 分熱処理して可視発光

ダイオードを作製した。得られたダイオードを第 5 図に示す。なお、バッシベーション膜としては以下の 4 種類の試料について実験した。試料 D: B₂O₃ 20~40%, pbO 50~80%, Ga₂O₃ 2~10% (Ga の原子 %: 0.6~4.5%) より成るガラス、試料 E: B₂O₃ 20~40%, Al₂O₃ 2~10%, pbO 5~80% より成るガラス、試料 F: Ga₂O₃、試料 G: SiO₂、試料 D, E, F, G は -30°C ~ 120°C の熱サイクル試験をおこなつた所、試料 F, G ではバッシベーション膜にキレツが入つたり、膜が割れてハク離したりした。一方、試料 D, E ではガラスの組成を調節して熱膨張係数を GaAs_{0.95}P_{0.05} の熱膨張係数に一致させてあるため、熱サイクル試験に対してバッシベーション膜は安定であつた。

次に、試料に順電流 200 mA を連続通電して、発光出力の変化を調べた。この結果、試料 E, G では 500 時間通電後の発光出力が初期値の 60~70% に低下した。また、試料 F の熱サイクル試験前の試料では通電による発光出力の変化

はほとんど認められなかつたが、熱サイクル試験後の試料ではバッセーション膜にキレツが入つてゐるため、通電によつて発光出力はかなりの程度低下した。

一方、試料Dの熱サイクル試験前および後の試料共に通電による発光出力の変化はほとんど認められず、特性は安定であつた。

[実施例3]

硼硅酸鉛系ガラス中 B_2O_3 5~30%, pbO 60~85%, SiO_2 10~40%) 中の Ga_2O_3 含量を変化させた種々のガラスを用い、実施例1と同様を方法で Ga_2O_3 赤色発光ダイオードの周囲をガラスで被覆した。次に、これらの試料を用いて 500°C および 700°C で 30 分間熱処理した前後の V-I 特性の変化および試料に直流 400 mA を 3000 時間連続通電した際の発光出力の変化を調べた。結果を次表に示す。

ガラス中の Ga_2O_3 の原子%	熱処理後の逆電流の変化 (at 1CV)		通電試験後の発光出力の変化
	500°C	700°C	
H 0 ~ 0.03	+800~1000%	+2000~3500%	-25~40%
I 0.1~0.2	+15~20%	+100~200%	-8~10%
J 0.3~0.5	+5~10%	+15~30%	-5~8%
K 1.0~3.0	+3~8%	+7~10%	-3~8%
L 4.0~6.0	+33~8%	+5~9%	-3~8%
M 6.0~8.0	+3~8%	+5~9%	-2~6%
N 12.0~15.0	-	-	-
O 20.0~30.0	-	-	-

表に見られるように、ガリウムを殆んど含まないガラスでバッセーションした試料 H では熱処理により逆方向のもれ電流は大きく増加しており、また、通電による発光出力の変化は大きい。一方、試料 I は 500°C の熱処理に対してかなり安定であるが、700°C で熱処理すると逆流の変化は大きくなる。一方、試料 J~M は熱処理および通電試験に対しきわめて安定である。なお、試料 N

ではガラス中の Ga_2O_3 量が多いためにガラスの作業温度が高くなり、ガラス被覆時の素子表面温度が高くなつた (900°C 以上)。このため、ガラス被覆後の素子特性は第2図および第3図の試料 B (一点鎖線) と同様を特性を示した。これは高温のため素子表面からリンが揮散して表面が劣化したものと考えられる。また、試料 M、ではガラス中の Ga_2O_3 量が多いため被覆後の冷却時にガラスが失透し、このためガラス被覆後の素子の発光出力は試料 I~L よりも低かつた。さらに試料 O では Ga_2O_3 の量が多くてガラス化しなかつた。

[実施例4]

Si ドープ n 型 $GaAs$ 基板上に Si ドープ n 型 $Ga_{0.8}Al_{0.2}As$ 層を液相成長させ、これに Zn を拡散して $p-n$ 接合を形成し、実施例2とほぼ同様を方法でメサ型発光ダイオードを形成した。この系使用したバッセーション膜は以下の通りである。試料 P：表子表面を熱過酸化水素処理することにより形成された酸化膜 (厚さ: 500 Å)

試料 Q : Al_2O_3 , CVD 膜 (厚さ: 1000 Å)。
試料 P のバッセーション膜上に SiO_2 20~40%、 Ga_2O_3 5~10%、 pbO 60~80% (Ga_2O_3 の原子% 2~5.5%) から成る、ガラス膜 (厚さ 2 μ) を付けたもの、試料 S : 1000 Å の Al_2O_3 , CVD 膜上に SiO_2 20~40%、 Ga_2O_3 5~10%、 pbO 60~80% から成るガラス膜 (厚さ 2 μ) を付けたもの。

試料 P、Q に実施例2と同様を熱サイクル試験をおこなつた結果バッセーション膜は安定であった。しかしながら、これらの試料は耐湿性に劣つており、80°C、相対湿度 95% の条件で 1000 時間放置した結果、逆方向のもれ電流が増加した。一方、試料 R、S においてはガラス膜と素子表面との密着性がきわめてすぐれており、熱サイクル試験結果、耐湿試験結果共にきわめて安定であつた。

[実施例5]

実施例1と同様を方法で $GaAs$ 赤外発光ダイオードの表面をガラスバッセーションした。使用

したガラスは以下の通りである。試料P: B₂O₃ 2~30%、SiO₂ 5~40%、pbO 0~10%、ZnO 30~60%、試料Q: B₂O₃ 2~30%、SiO₂ 5~40%、pbO 0~10%、ZnO 30~60%、Ga₂O₃ 2~10% (Gaの原子% 0.4~3.7%)、試料R: B₂O₃ 4~30%、SiO₂ 5~30%、pbO 0~10%、Bi₂O₃ 40~70%、試料S: B₂O₃ 4~30%、SiO₂ 5~30%、pbO 0~10%、Bi₂O₃ 40~70%、Ga₂O₃ 2~10% (Gaの原子% 0.5~5%)。これらの試料をAsH₃、圧気中で650°C 3時間加熱したところ試料PおよびRにおいては順方向、逆方向共にリーク電流が増加した。一方、試料QおよびSにおいては熱処理によつて特性は有意な変化は示さなかつた。

以上説明したように、本発明は以下の効果を有している。

(1) III-V族化合物半導体からガラス層へのガリウムの侵入が防止されるため、半導体基体表面が熱処理や通電試験に対して安定である。

(2) ガラス組成を調節してIII-V族化合物半導体と熱膨張係数を一致させることができるために、半導体基体表面とバッシャーベーション膜としてのガラス層との密着性が良く、耐熱衝撃性や耐湿性がすぐれている。

図面の簡単な説明

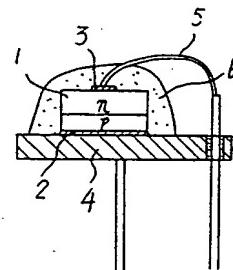
第1図は本発明III-V族化合物半導体装置の一実施例を示す概略断面図、第2図、第3図及び第4図は本発明装置と従来装置とを順方向、逆方向のV-I特性及び通電時間と発光強度との関係において比較するための曲線図、第5図は本発明の他の実施例を示す概略断面図である。

符 号 の 説 明

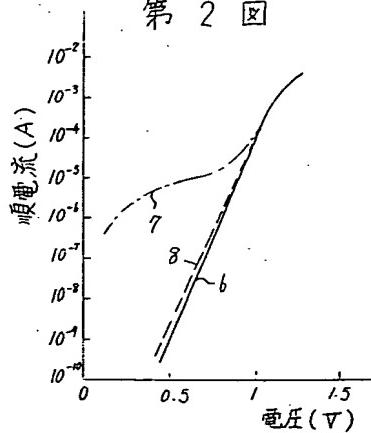
- 1 半導体基体
- 2, 3 主電極
- 6 ガラス層

代理人 弁理士 高橋明夫

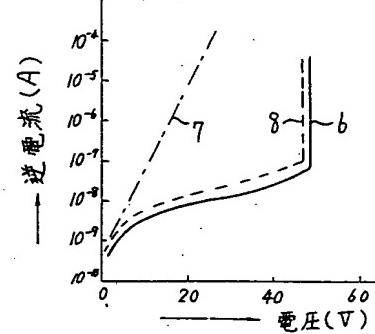
第1図



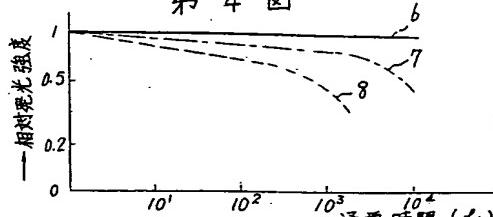
第2図



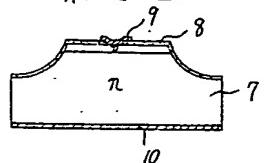
第3図



第4図



第5図



添附書類の目録

- (1) 明細書 1通
 (2) 図面 1通
 (3) 執行状 1通
 (4) 特許権副本 1通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発明者

茨城県日立市幸町3丁目1番1号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内
 索原保敏
 同上 小杉哲夫

住所

氏名